

公開特許公報

昭53—84932

⑪Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開	昭和53年(1978)7月26日
C 07 C 63/26		16 C 61	6652—43		
C 07 C 51/33 //		16 C 611.1	6652—43	発明の数	1
B 01 J 27/06		13(9) G 1	6703—4A	審査請求	未請求
B 01 J 31/04		13(9) G 421	7229—4A		

(全 4 頁)

⑭テレフタル酸を製造する方法

⑯発明者 泉沢義昭

北九州市八幡西区西曲町 8 番 24 号

⑰特 願 昭51—158986

⑱出 願 昭51(1976)12月30日

⑲出 願 人 三菱化成工業株式会社

⑳発明者 橋爪浩

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

北九州市八幡西区東曲町 2 番 17 号

㉑代理人 弁理士 長谷川一 外 1 名

明 細 書

1 発明の名称

テレフタル酸を製造する方法

2 特許請求の範囲

(1) パラキシレンをコバルト、マンガンおよび臭素を含む触媒の存在下、酢酸溶媒中で分子状酸素により酸化してテレフタル酸を連続的に製造するに際し、反応によつて生成するテレフタル酸スラリーから固体テレフタル酸を分離した母液中に含まれる酢酸メタルの少なくとも一部を蒸留により回収し、これを酸化反応器に循環することを特徴とするテレフタル酸を製造する方法。

(2) 反応器から揮発するガス中に含まれる酢酸メタルのほぼ全量を回収しこれを反応器に循環する特徴請求の範囲第 1 項記載のテレフタル酸を製造する方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はテレフタル酸の製造法に関するもの

である。

パラキシレンをコバルト、マンガン等の重金属と臭素を含む触媒の存在下、酢酸溶媒中で分子状酸素により酸化してテレフタル酸を製造する方法は B D 法としてよく知られている。この方法にはテレフタル酸の工業的な製法として種々の優れた点があるが反応中、溶媒である酢酸の損失が始まり問題がありそのため溶媒の原単位が高くなるという欠点がある。

酢酸損失の主原因としては酢酸の燃焼および酢酸メタルの副生の 2 つが考えられる。このうち酢酸の燃焼については既に種々の検討が為されており、例えば特定の反応条件を採用する方法及び特殊な触媒を使用する方法が提案され、ある程度の効果も得られている。しかしながら溶媒損失のもう 1 つの主原因である酢酸メタルの副生の問題についてはあまり検討されていない。

本発明者等は上記実情に鑑み、酢酸メタルの副生を抑制する方法につき種々検討した結果、反応によつて生成するテレフタル酸スラリーの

母液中に含まれる酢酸メチルを、固体テレフタル酸を分離した母液を蒸留することによつて回収し、これを酸化反応器に循環することによつて酸化反応中での酢酸メチルの副生が著しく抑制できることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明の要旨は、パラキシレンをコバルト、マンガンおよび臭素を含む触媒の存在下、酢酸溶媒中で分子状酸素により酸化してテレフタル酸を連続的に製造するに際し、反応によつて生成するテレフタル酸スラリーから固体テレフタル酸を分離した母液中に含まれる酢酸メチルの少なくとも一部を蒸留により回収し、これを酸化反応器に循環することを特徴とするテレフタル酸を製造する方法に存する。

本発明を更に詳細に説明するに、本発明で対象となるテレフタル酸の製造法としては、パラキシレンを酢酸溶媒中、コバルト、マンガンおよび臭素を含む触媒の存在下、分子状酸素により酸化してテレフタル酸を製造する方法であればどのような方法でもよい。

### - 3 -

気が用いられ、パラキシレンに対して3~100モル倍の割合で供給される。また、酢酸溶媒の使用量はパラキシレン/重量部に対して通常、0.5~20重量部、好ましくは1~1.0重量部である。

本発明は酸化反応混合物の母液中に含有される酢酸メチルを蒸留して回収し、これを反応器に循環することを必須要件とするものである。酸化反応混合物の母液中には反応で副生した酢酸メチルが含有されているが、従来、テレフタル酸を分離した反応母液は、次いで、蒸留して水分を除去したのち溶媒として再使用している。この場合、母液中の酢酸メチルは水分とともに除去され廃棄されていた。本発明では、この水-酢酸メチル混合物を再び蒸留して酢酸メチルの少なくとも●部好ましくはほぼ全量を回収し、これを反応器に循環するものであり、これにより、酢酸メチルの副生を抑制するものである。すなわち、酸化反応混合物の母液中の酢酸メチル濃度を高くすることにより、酢酸から酢酸メ

本発明の反応条件としては、通常、反応温度は150~250℃、好ましくは180~220℃であり、反応圧力1~50kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~30kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応滞留時間は例えば、30~200分程度である。

本発明で使用する触媒の具体例としては、例えば、コバルト化合物としては酢酸コバルト、ナフテン酸コバルトなど、マンガン化合物としては酢酸マンガン、ナフテン酸マンガンなど臭素化合物としては臭化水素、臭化ナトリウム、臭化コバルト、臭化マンガンなどが挙げられる。また、臭化コバルト、臭化マンガンを使用すると二種の触媒源を兼ねることもできる。

これらの触媒の使用量は通常、それぞれ酢酸溶媒に対してコバルト化合物が100~500ppm(コバルト金属として)、マンガン化合物が50~1000ppm(マンガン金属として)、臭素化合物が500~3000ppm(臭素として)程度が好ましい。

本発明で用いる分子状酸素としては通常、空

### - 4 -

チルへの副生反応が防止できるものである。

本発明での蒸留処理はテレフタル酸を除去したのちの反応母液を、先ず、常圧下、例えば、130℃で酢酸、水、酢酸メチルなどの液分を蒸発させ、このガスを例えば、塔頂100℃、塔底120℃の蒸留塔にて蒸留することにより、塔頂より水-酢酸メチル混合物を回収する。次いで、この混合物を常圧下例えば、塔頂57℃、塔底100℃の蒸留塔にて更に蒸留することにより、塔頂より酢酸メチルを回収する。このようにして回収された酢酸メチルは通常、全量ないしほぼ全量を反応器へ連続的に循環する。

本発明を実施する場合、酸化反応器から揮発するガス中にも酢酸メチルが含まれているのでこの酢酸メチル●のほぼ全量を回収しこれを反応器に循環すると更に有利である。このガス中の酢酸メチルの回収はガスの冷却凝縮等公知の方法により実施し得るが、凝縮器排ガスを酢酸と接触させ、排ガス中の酢酸メチルを酢酸に吸収させて回収する方式が有利である。

本発明では、上述のように反応母液中の酢酸メチルを回収し反応器に循環することにより、反応器中の酢酸メチル濃度が上昇し、この結果、酢酸メチルの副生による酢酸損失が著しく低下する。そのため、酢酸原単位が低くなり極めて経済的で工業的有利な方法である。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例 /

第1図に示すような実験装置を使用して次の反応を行なった。

過流冷却装置、攪拌装置、加熱装置、原料送入口、溶媒送入口、空気送入口、反応スラリー排出口及び排ガス排出口を有する内容積10Lのチタン製耐圧反応器①に下記組成の溶媒混合物を張り込んだ。

酢 酸

2990gr

酢酸コバルト(4水和物)

444gr (Co濃度 330ppm (対溶媒))

- 7 -

反応スラリー量が45Lの位置になるまで反応器①より反応スラリーを間欠的に抜出し24時間反応を行なった。抜出した反応スラリーはろ過してテレフタル酸粒子を分離し、一方、反応母液はタンクに貯めた。

また、反応の際の酸化排ガスは吸収容器②へ送入した。吸収容器②の条件は温度30℃、圧力25kg/cm<sup>2</sup>、攪拌回転数150r.p.m.であり、反応後2時間目から水酢酸を500g/hr.で送入し、一方、30分毎に容器内の酢酸が5Lの位置になるように間欠的に抜出した。ここで得た酢酸メチルを吸収した酢酸も別のタンクに貯めた。

#### 〔第2回目の反応〕

第1回目の反応で得た反応母液を蒸発器③に供給し、130℃の温度で液分をたき上げたのち、酢酸分離用蒸留塔④へ供給し塔頂温度100℃にて蒸留し、塔底より酢酸を分離した。次いで、塔頂より得られた水-酢酸メチル混合物を酢酸メチル分離用蒸留塔⑤へ供給し塔頂温度

酢酸マンガ(4水和物)

468gr (Mn濃度 330ppm (対溶媒))

臭化水素酸(47%水溶液)

670gr (Br濃度 1000ppm (対溶媒))

水

124gr (H<sub>2</sub>O濃度 5wt% (対溶媒))

一方、排ガス吹出口、排ガス排出口、酢酸送入口、酢酸排出口を有する内容積10Lのステンレス製耐圧吸収容器②に水酢酸5Lを張り込んだ。

#### 〔第1回目の反応〕

反応器①で温度210℃、圧力25kg/cm<sup>2</sup>、攪拌回転数500r.p.m.の条件にて、バラキシレンを500g/hr.で供給し、また、空気を酸化排ガス中の酸素濃度が4%程度となるように供給して2時間反応を行ないテレフタル酸スラリーを調整した。引き続き、同じ温度、圧力、攪拌条件下で且つ同じようにバラキシレン及び空気を供給し、更に上記組成の溶媒混合物を1500g/hr.で供給し、一方30分毎に反応器内の反

- 8 -

57℃にて蒸留し、塔頂より酢酸メチルを回収した。

このようにして回収した酢酸メチルと第1回目の反応で得た酢酸メチルを混合した酢酸とを混合し、更に、触媒及び新たな酢酸を混合して前記組成で、しかも、溶媒1500g中の酢酸メチル量が1.3/9になるよう溶媒混合物を調整した。

この調製溶媒を使用して第1回目と同様な条件にて10時間反応を行ない、酢酸メチルの生成量を測定したところ第1表に示す結果を得た。比較例 /

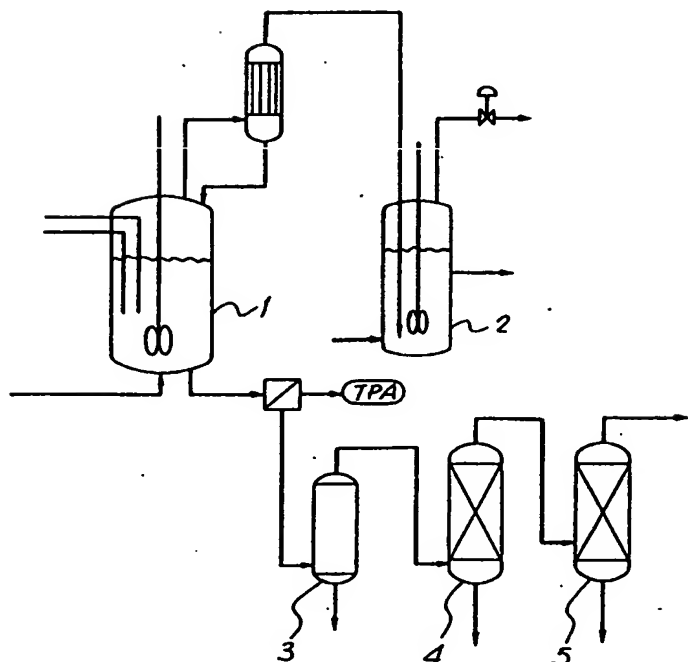
実施例 / の第1回目の反応の際の酢酸メチル生成量を測定した。結果を第1表に併記する。



反応液中の酢酸メチル量 (g/hr.)	酢酸で吸収した酢酸メチル量 (g/hr.)	吸収容器排ガス中の酢酸メチル量 (g/hr.) (注1)	酢酸メチルの送入量 (g/hr.)	酢酸メチルの生成量 (g/hr.) (注2)
3.3 (温度 22 wt%)	9.8	1.4	13.1	1.4
1.5 (温度 20.9 wt%)	4.4	0.6	0	6.5
実施例 /				
比較例 /				

- 11 -

第 1 図



特開昭53-84932 (4)

注1) 吸収容器排ガス中の酢酸メチル量 (g/hr.)

酸化排ガスを酢酸で吸収処理した  
のちの排ガス中に含まれる酢酸メ  
チル量である

注2) 酢酸メチル生成量 (g/hr.)

反応器からの酢酸メチルの全排出  
量から送入した酢酸メチル量を差  
し引いた値である。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例で使用した実験装置  
を示すものであり、(1)は反応器、(2)は吸収容器、  
(3)は蒸発器、(4)は酢酸分離用蒸留塔、(5)は酢酸  
メチル分離用蒸留塔を示す。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川

(ほか1名)



- 12 -

#### 手続補正書 (自発)

昭和52年3月8日

特許庁長官 片山石郎殿

1 事件の表示 昭和51年 特 許 願第158986号

2 発 明 の 名 称

テレフタル酸を製造する方法

3 補正をする者

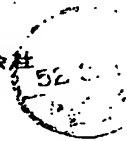
出 願 人 (596) 三菱化成工業株式会社

4 代 理 人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
三菱化成工業株式会社内

(6806) 弁理士 長谷川

(ほか1名)



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

(1) 明細書第6頁下から4~3行に「冷却凝縮  
等公知の方法」とあるを「冷却凝縮等の方法」  
と訂正する。